

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP05/000534

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 002 875.3

Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 March 2005 (15.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

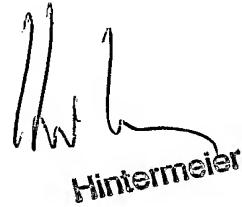
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP05 | 534

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 10 2004 002 875.3**Anmeldetag:** 20. Januar 2004**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:** Katalysator zur Carbonylierung von Oxiranen**IPC:** C 07 D, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Februar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Hintermeier

## Katalysator zur Carbonylierung von Oxiranen

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft die Herstellung von enantiomerenangereicherten Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, ein entsprechendes Katalysatorsystem, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

10 Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung von enantiomerenangereicherten Vierring-Lactongemischen, ausgehend von racemischen Epoxiden durch katalytische Carbonylierung. Die Katalyse wird durch ein Katalysatorsystem aus drei Komponenten erreicht. Das optisch angereicherte Gemisch von R- und S-Lactonen kann zu einem bioabbaubaren Polyester umgesetzt werden.

15

Lactone sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern, wie es beispielsweise in EP-A 0 688 806 beschrieben ist. Diese Polyester finden vielfältige Anwendung, beispielsweise als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff.

20

Die Eigenschaften derartiger  $\beta$ -Alkylhydroxyalkanoatpolyester hängen stark von der Stereoregularität ab. So ist beispielsweise ataktisches Polyhydroxybutyrat (PHB) ein zähflüssiges Öl, und isotaktisches PHB ist ein Feststoff mit Werkstoffcharakter. Isotaktisches PHB kann ausgehend von enantiomerenreinem Butyrolacton erhalten werden.

25 Enantiomerenreines Butyrolacton kann entweder durch eine aufwendige organische Synthese unter Verwendung von Schutzgruppen oder auf biochemischem Wege hergestellt werden. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist jedoch, insbesondere für großtechnische Anwendungen, sehr komplex und kostenintensiv. Zudem ist auch die Aufreinigung mit hohem Aufwand verbunden.

30

Darüber hinaus ist die Verarbeitung von rein isotaktischem PHB mittels Spritzguss problematisch, da die Zersetzungstemperatur sehr nah am Schmelzpunkt liegt. Außerdem ist rein isotaktisches PHB spröde. Ein besser verarbeitbares und zäheres PHB ist nicht rein isotaktisch, sondern weist auch Anteile ataktischer Strukturelemente auf. Ein derartiges PHB kann aus Gemischen von R- und S-Butyrolactonen durch Polymerisation gewonnen werden. Daher ist es wünschenswert, Lactongemische herzustellen, die einen Überschuss an einem Enantiomer gegenüber dem anderen Enantiomer aufwei-

sen. Die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von einfachen und substituierten Oxiranen ist an sich bekannt. Oft sind die Produkte nicht die erwünschten Lactone, oder die Reaktionsführung oder die Ausgangsstoffe lassen eine effiziente Herstellung oder Isolierung von Lactonen nicht zu. Häufig sind dabei die Verbindungen nur durch aufwendige und kostenintensive Synthesen zugänglich.

In der JP-A-09 169 753 ist die Carbonylierung von Epoxiden zu Lactonen in einem Durchlaufreaktor an  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  als Katalysator beschrieben. Die Umsätze betragen nur 30%. Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer hohen Ausbeute und Reinheit des Lactons eine Trennungs- und Rückführungseinrichtung benötigt wird.

GB-A-1,020,575 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren von  $\beta$ -Lactonen. Kohlenmonoxid und ein 1,2-Epoxid werden zur Bildung eines  $\beta$ -Lactons als Zwischenprodukt umgesetzt. Dabei wird Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator eingesetzt. Zudem kann ein Promoter eingesetzt werden, der ausgewählt ist aus Metallhalogeniden wie Kaliumiodid und quarternären Ammoniumhalogeniden wie Tetraethylammoniumbromid. Die Ausbeuten an Lacton betragen jedoch weniger als 10%, die Hauptfraktionen der Produkte sind Polyhydroxypropionester. Zudem wird die Reaktion in einer komplizierten Weise mit mehreren Druckstufen gefahren.

EP-B-0 577 206 betrifft die Carbonylierung von Epoxiden an einem Katalysatorsystem aus einer Cobaltquelle und einer Hydroxy-substituierten Pyridinverbindung, insbesondere 3-Hydroxypyridin oder 4-Hydroxypyridin. Die Carbonylierung wird vorzugsweise in Gegenwart einer Hydroxyverbindung wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt. Die Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren sind relativ niedrig, und eine Isolierung der Lactone wird nicht beschrieben. Es wurde ferner beobachtet, dass nach Beenden der Carbonylierung eine Veränderung im Reaktionsgemisch eintritt. Innerhalb von 24 Stunden findet eine Polymerisation des Lactons statt. Hieraus ergibt sich, dass das Lacton in dem Reaktionsgemisch nicht unreaktiv ist. Es ist auch bekannt, dass Lactone unter dem Einfluss von Pyridinen polymerisiert werden können.

Chemistry Letters 1980, Seiten 1549 bis 1552 betrifft die Umsetzung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid an einem Rhodiumkomplex als Katalysator. Die Ausbeuten betragen maximal 70%.

In J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424 bis 5426 ist die Synthese von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden an Cobalt und Lewissäure-Katalysatoren be-

schrieben. Als Katalysator wird ein System aus  $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt. Die Ausbeuten liegen zwischen 7 und 86%. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch 7 bis 24 Stunden, und der Einsatz von großen Katalysatormengen ist notwendig.

5     In J. Am. Chem. Soc. 124, No. 7, 2002, Seiten 1174 bis 1175 ist die Herstellung von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden beschrieben. Als Katalysator wird ein Gemisch aus Aluminiumsalzen und einem Tetracarbonylcobaltat eingesetzt. Ein Gemisch von Lactonen mit einem Überschuss eines Enantiomers wurde nicht erhalten.

10    In J. Org. Chem. 1999, 64, Seiten 2164 bis 2165 ist die Herstellung von chiralen Epoxiden und Hydroxyalkoholen ausgehend von racemischen Epoxiden mit einem chiralen  $\text{Co}(\text{salen})(\text{N},\text{N}\text{-bis-[3,5-di-t-Butylsalicylidene]-1,2-diaminocyclohexan})$  beschrieben. In einem anschließenden Schritt werden die Epoxide mittels Dicobaltoctacarbonyl mit einem Gemisch aus  $\text{Co}/\text{H}_2$  und Propanolen zu chiralen Acetalen umgesetzt. Für die Herstellung von carbonylierten Verbindungen auf der Basis von Epoxiden sind somit zwei Schritte notwendig. Dies ist aufwendig, liefert kein Lacton, und zudem geht die Hälfte des racemischen Oxirans verloren.

20    Die WO 03/050154 betrifft die Verwendung von Verbindungen bestehend aus kationischen Lewissäuren und anionischen Metallcarbonylverbindungen zur Carbonylierung von Epoxiden. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist jedoch kompliziert und für eine großtechnische Anwendung weniger geeignet. Ein enantiomerenangereichertes Gemisch von Lactonen ausgehend von racemischen Epoxiden wurde nicht erhalten.

25    In M. Allmendiger, Dissertation, Univ. Ulm, 2003 wird die Herstellung von enantiomerenangereichten Vierring-Lactongemischen beschrieben. Für die asymmetrische Carbonylierung wird eine Kombination eines Übergangsmetallkomplexes und einer chiralen Lewis-Säure verwendet. Als bevorzugte chirale Lewis-Säure wird ein Chrom-Salen-Komplex verwendet. Damit konnte ein Enantiomerenüberschuss von 14% erzielt werden. Des Weiteren wird beschrieben, dass eine Aluminium-Verbindung mit demselben Liganden keine Enantioselektivität erzielt.

35    Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines unaufwendigen und effizienten Verfahrens zur Herstellung und Isolierung von optisch angereicherten  $\beta$ -Lactonen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus

5 a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

b) mindestens einer Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)

10



mit der Bedeutung

15

M Element der Gruppe 2, 3, 4, 12, 13

R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

X Anion

20

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht

x Zahl im Bereich von 0 bis n, und

c) mindestens einer organischen, chiralen Verbindung C, wobei die chirale Verbindung weniger als vier Koordinationsstellen aufweist,

25

eingesetzt wird.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass ein Katalysatorsystem aus drei Komponenten, einem Carbonylierungskatalysator A, einer Metallverbindung B und einer chiralen Verbindung C bei der Carbonylierung von Oxiranen zu optisch angereicherten Lactonen führt.

Es wurde zudem gefunden, dass die Kombination der Carbonylierungskatalysatoren A mit den Metallverbindungen B und den chiralen Verbindungen C eine schonende Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen bei effizienter Katalyse erlaubt.

Die erhaltenen Lactone können vorteilhaft zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern eingesetzt werden, wobei die Polyester als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff verwendet werden können.

- 5 Im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystem liegen die Komponenten A, B und C vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 : 0.1 : 0.1 bis 1 : 100 : 100, besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 bis 1 : 10 : 100, ganz besonders bevorzugt von 1 : 2 : 2 bis 1 : 10 : 20 vor.
- 10 Grundsätzlich kommen als Carbonylierungskatalysator A alle Komplexverbindungen auf der Basis der Metalle der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignete Metalle sind zum Beispiel Vanadium, Ruthenium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Osmium, Cobalt, Iridium, Rhodium und Nickel. Solche Komplexe könnten auch *in situ* generiert werden, siehe EP-A 0 577 206. Besonders bevorzugt sind Re, Co, Ru, Rh, Fe, Ni, Mn, Mo, W oder Gemische davon, insbesondere Co.
- 15

Im neutralen Übergangsmetallkomplex (A) liegen die Liganden in der Regel als Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril-, Phosphit- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im Allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer Übergangsmetallverbindung (A) auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, wie in  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ . Bevorzugt kommen als Übergangsmetallkomplexe (A)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  oder deren Mischungen in Frage. Besonders bevorzugt sind  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , insbesondere  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Es können auch Mischungen unterschiedlicher Neutralkomplexe verwendet werden.

Die Herstellung der neutralen Übergangsmetallkomplexe A ist dem Fachmann im Allgemeinen bekannt und findet sich zum Beispiel bei F.G. Stone, E.W. Abel und G.Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1982, zum B03/0977

Beispiel in Vol. 5, beschrieben. Im Übrigen sind solche Komplexe auch kommerziell erhältlich.

Unter Übergangsmetallkomplexverbindungen (A) im Sinne der vorliegenden Erfindung  
5 sind auch solche Verbindungen zu verstehen, in denen mindestens ein Zentralmetall oder eine Ligandeneinheit über eine negative Formalladung verfügt. Geeignete anionische Übergangsmetallverbindungen (A) verfügen über ein Zentralmetall aus den Gruppen 5 bis 11, bevorzugt aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente.  
10 Als Metalle kommen beispielsweise Cobalt, Eisen, Rhodium und Ruthenium in Frage.  
Besonders bevorzugt kommen Übergangsmetalle (A) auf der Basis der Metalle Cobalt, Ruthenium und Rhodium zum Einsatz. Es können ein- oder mehrkernige Komplexe A verwendet werden.

15 Im anionischen Übergangsmetallkomplex A liegen die Liganden üblicherweise auch als Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril-, Phosphit- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im Allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer anionischen Übergangsmetallverbindung A auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, zum Beispiel wie bei  $[P(Ph)_3]Co(-1)(CO)_3$ ,  $[P(Me_2Ph)]Co(-1)(CO)_3$ ,  $Co(-1)(CO)_3(CNPh)$ . Auch diese Verbindungen lassen sich in situ generieren.

25 Geeignete anionische Übergangsmetallkomplexverbindungen A fallen beispielsweise unter die folgende Formel (II)



30

in der die Variablen und Indizes die folgende Bedeutung haben:

M<sub>β</sub> Übergangsmetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Cobalt und Rhodium, mit der Formalladung -1,

35

L PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub> NR<sub>3</sub>, SR<sub>2</sub>, OR<sub>2</sub>, CO, R-CN, R-NO<sub>2</sub>, (RO)(R'O)C = O, (R)(R')C = O, (R)C = O(OR'), insbesondere CO,

B03/0977

M<sub>a</sub> Metall der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems der Elemente, Zn oder Hg, insbesondere Na, K, Cs, Mg, Ca, Zn und Hg, Bis(triarylphosphin)iminium, Trityl oder T(R)<sub>4</sub> mit

5

T N, P oder As, insbesondere N;

R, R' unabhängig H, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl,

10 n, m 1 oder 2 und

1 n x m.

Als Reste R, R' kommen zum Beispiel Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl oder n- oder i-Pentyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil wie Benzyl in Frage. Geeignete aromatische Reste umfassen auch Heterocyclen und stellen zum Beispiel fünf- oder sechsgliedrige Monocyclen wie Pyridyl und Phenyl, sowie annellierte Systeme wie Anthracen dar.

20

Unter den nichtmetallischen Kationen M sind Tetraphenyl-, Tetramethyl-, Tetraethyl- und Tetra-n-butylammonium, - phosphonium und -arsenium sowie Bis(triarylphosphin)iminium bevorzugt. Besonders geeignete Arylreste im Bis(triarylphosphin)iminium-Kation sind Phenyl und Naphthyl, wobei Bis(triphenylphosphin)iminium bevorzugt ist.

25

Als metallische Kationen M<sub>a</sub> kommen u.a. Alkali- und Erdalkalikationen in Betracht. Bevorzugt wird auf Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium zurückgegriffen.

30 Vorteilhafterweise greift man auf anionische Übergangsmetallkomplexe A, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Li[Co(CO)<sub>4</sub>], Na[Co(CO)<sub>4</sub>], K[Co(CO)<sub>4</sub>], Cs[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Co(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Co(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Co(CO)<sub>4</sub>], Li[Rh(CO)<sub>4</sub>], Na[Rh(CO)<sub>4</sub>], K[Rh(CO)<sub>4</sub>], Cs[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Rh(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Rh(CO)<sub>4</sub>], Li[Ir(CO)<sub>4</sub>], Na[Ir(CO)<sub>4</sub>], K[Ir(CO)<sub>4</sub>], Cs[Ir(CO)<sub>4</sub>],  
35 (R<sub>4</sub>N)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)[Ir(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[Ir(CO)<sub>4</sub>], Li<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], Na<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], K<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], Cs<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (R<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (PPN)<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>], (PPN)[HFe(CO)<sub>4</sub>] und (PPN)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] mit R in B03/0977

der Bedeutung von Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Phenyl oder Benzyl, zurück.

Unter den anionischen Komplexen A mit Cobalt in der Oxidationsstufe -1 sind  
5 Tetraphenylphosphonium-, Tetraphenylarsenium-, Tetraphenylammonium-, Tetraethyl-  
phosphonium-, Tetraethylarsenium- und Tetraethylammoniumtetracarbonylcobaltat  
sowie Natriumtetracarbonylcobaltat besonders bevorzugt.

10 Selbstverständlich können auch Mischungen an anionischen und/oder neutralen Übergangsmetallkomplexen A eingesetzt werden.

Die Herstellung anionischer Übergangsmetallkomplexverbindungen ist dem Fachmann  
im Allgemeinen bekannt. Geeignete Herstellverfahren finden sich zum Beispiel bei F.G.  
Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The  
Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon, Ox-  
ford, 1982 und F.G. Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organome-  
tallic Chemistry II - A Review of the Literature 1982 - 1994", Pergamon Press, Oxford,  
zum Beispiel in Vol. 8, beschrieben. Im Übrigen sind solche Komplexe auch kommer-  
ziell erhältlich.

20

Das molare Verhältnis von anionischem Komplex oder Neutralkomplex (A) im Reaktionsgemisch liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 100, bevorzugt von 0,1 bis 50, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Oxiranmenge.

25

Die Komponente A wird so ausgewählt, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Carbonylverbindung vorliegt.

In der Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)

30



ist M vorzugsweise ein Element der Gruppe 2, 3, 4, 12 oder 13. Besonders bevorzugt ist M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Mg, Zn, Ti, Zr und Sn. Ganz besonders bevorzugt ist M Al.

35

R ist vorzugsweise Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl, wobei außer an dem mit M verbundenen Kohlen-

B03/0977

stoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können. R ist vorzugsweise Wasserstoff oder eine monoanionische Hydrocarbylgruppe, beispielsweise C<sub>1-32</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentadienyl oder Cyclohexyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, z.B. Benzyl (bevorzugte Hydrocarbylgruppe ist Alkyl, besonders bevorzugte Hydrocarbylgruppen sind Methyl oder Ethyl),

X ist vorzugsweise ein Anion, wie Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid, Amid; bevorzugte Anionen sind Cl, Br, I oder Alkoxid, besonders bevorzugt sind Chlorid oder C<sub>1-12</sub>-Alkoxid,

wobei n dem Oxidationszustand OZ bzw. der Wertigkeit des Metalls entspricht, x kleiner ist oder den gleichen Wert wie n hat und nicht negativ ist (Für jeden Oxidligand gilt x = x + 1).

Vorzugsweise ist die Metallverbindung B AIX<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> mit x Zahl von 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl. Die Zahlen n und x können dabei ganze oder gebrochene Zahlenwerte darstellen. Gebrochene Zahlenwerte können sich bei einem Gemisch entsprechender Verbindungen ergeben.

Besonders bevorzugt ist die Komponente B eine Aluminiumalkyl- oder Aluminiumalkyl-halogenid-Verbindung.

Gegebenenfalls kann Komponente A oder B auch einen neutralen Donor L in der Koordinationssphäre binden. Donor L ist im Allgemeinen eine neutrale Verbindung mit Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphoratomen, wie Ether, Carbonate, Ketone, Sulfoxide, Amine, Amide, Phosphane, Nitro- oder Nitril- etc. Funktionalitäten. Donor L kann auch ein Olefin oder Aromat sein.

Die Komponente C ist eine organische, chirale Verbindung, die weniger als 4 Koordinationsstellen aufweist.

Vorzugsweise ist die Komponente C eine metallfreie organische, chirale Verbindung.

Vorzugsweise ist die Komponente C eine niedermolekulare organische, chirale Verbindung mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen.  
B03/0977

Vorzugsweise ist die Komponente C eine organische, chirale Verbindung, deren Schmelz- bzw. Siedepunkt bei > 20 °C liegt.

5 Vorzugsweise ist die Komponente C eine organische, chirale Verbindung, die Heteroatome, wie z.B. N, O, S, P, Halogene enthält.

Bevorzugt werden als Komponente C chirale Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Oxazolinen, Iminen, Aminen, Alkoholen, Carbonsäuren und Amino-

10 säuren, eingesetzt.

Besonders bevorzugt ist die Komponente C eine Bisoxazolinverbindung oder ein chiraler Alkohol, oder sie enthält einen chiralen Alkohol.

15 Ganz besonders bevorzugt werden 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2-oxazolin, 2,2'-Methylen-bis[(R)-4-phenyl-2-oxazolin, (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril, Menthol, (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäß als Komponente C einsetzbaren Verbindungen sind kommerziell erhältlich oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

Selbstverständlich können auch Mischungen von mehreren unterschiedlichen Komponenten A und/oder B und/oder C als Katalysatorsystem benutzt werden.

25

Besonders bevorzugt ist eine Kombination, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2-oxazolin,

30 - Natriumtetracarbonylcobaltat mit Trimethylaluminium und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2-oxazolin,

- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Monomethylaluminiumdichlorid und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2-oxazolin],

- Dicobaltatoctacarbonyl mit Trimethylaluminium und 2,2'-Methylen-bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2-oxazolin,

35 - Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,

- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Monomethylaluminiumdichlorid und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,
- Dicobalttaoctacarbonyl mit Trimethylaluminium und (+)-(4S)-Phenyl-alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril,

5    - Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und Menthol,

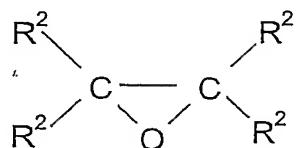
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Trimethylaluminium und Menthol, sowie
- Natriumtetracarbonylcobaltat mit Dimethylaluminiumchlorid und (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol.

10   Die Carbonylierung wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Allerdings wird auch bei einem Kohlenmonoxiddruck von einer Atmosphäre Produktbildung beobachtet. Der Druck wird im Allgemeinen generiert durch CO-Gas. Dieser Druck kann in bestimmten Fällen auch partial durch ein inertes Medium wie Argon, Stickstoff generiert werden. Die Drücke liegen dabei zwischen 1 und 250 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 bar. Die Reaktion kann allgemein bei Temperaturen zwischen -10 und 200 °C durchgeführt werden. Die bevorzugte Temperatur liegt zwischen 20 und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 110 °C.

15   20   Die Carbonylierung von Epoxiden kann sowohl absatzweise als auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Sie kann sowohl in der Gasphase als auch in einem inerten Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dieses Medium ist im Allgemeinen eine Flüssigkeit. Diese sind übliche Lösungsmittel wie Ether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Isopar, Benzol, Toluol, Xylol, Decalin; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Dichlorbenzol oder polare Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Ketone oder so genannte ionische Flüssigkeiten. Bevorzugte Lösungsmittel sind DME, Diglyme, Dichlormethan. Auch kann das Oxiran als Reaktionsmedium verwendet werden.

25   30   Zur weiteren Aktivierung des Katalysatorsystems können Donorliganden hinzugegeben werden, wie Phosphane oder Nitrile. Indem man die Katalysatorkomponenten (z.B. Cobalt-, Alkylverbindung und chirale Verbindung) auf ein partikuläres Trägermaterial, z.B. Silica oder Aluminiumoxid aufbringt, ist auch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung im Sinne einer Gasphasencarbonylierung möglich.

Als Oxiranverbindungen sind Ethylenoxid sowie substituierte Epoxide geeignet. Hierbei handelt es sich üblicherweise um solche Verbindungen, die unter die folgende allgemeine Formel (III) fallen:



5

(III)

Darin bedeuten die Reste  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe  $-\text{NO}_2$ , Cyanogruppe  $-\text{CN}$ , Estergruppe  $-\text{COOR}^3$  oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, die substituiert sein kann. In einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) können die Reste  $\text{R}^2$  vollständig oder teilweise übereinstimmen oder auch vier unterschiedliche Reste darstellen.  $\text{R}^3$  kann  $\text{C}_{1-12}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$  sein.

Bevorzugt wird auf geminal substituierte Epoxide, besonders bevorzugt auf ausschließlich in 1-Position substituierte Epoxide zurückgegriffen.

15

Geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise  $\text{C}_{1-32}\text{-Alkyl}$  wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,  $\text{C}_{2-20}\text{-Alkenyl}$  wie Propenyl oder Butenyl,  $\text{C}_{3-20}\text{-Cycloalkyl}$  wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  $\text{C}_{6-18}\text{-Aryl}$  wie Phenyl oder Naphthyl, und  $\text{C}_{7-20}\text{-Arylalkyl}$ , z.B. Benzyl. Dabei können

20

zwei Reste  $\text{R}^2$ , falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe befinden, miteinander verbrückt sein und so eine  $\text{C}_{3-20}\text{-Cycloalkylengruppe}$  bilden.

25

Als Substituenten, mit denen die  $\text{C}_{1-32}\text{-Kohlenwasserstoffgruppe}$  wie auch vorstehend R substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carbonyldioxyalkyl, Carbonyldioxyaryl, Carbonyldioxyarylketyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

30

Bevorzugt verwendet man als Oxiranverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid,  $\text{BuO}$ ), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid ( $\text{CHO}$ ), Cycloheptenoxid, 2,3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid ( $\text{IBO}$ ), Styroloxid oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylene-

noxid (PO), Butylenoxid oder i-Butenoxid, ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Oxiranverbindungen können z.B. über dem Fachmann bekannte Epoxidierungen von endständigen Olefinen gewonnen werden.

Als Verbindungen mit endständiger Doppelbindung kommen grundsätzlich alle Olefine dieser Verbindungsklasse in Betracht, z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen.

Im Allgemeinen geht man bei der Reaktionsführung so vor, dass zunächst die Komponenten A, B und C einzeln, gleichzeitig oder vorgemischt, gegebenenfalls unter Kühlung, in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Auch die Oxiranverbindung kann gegebenenfalls bereits der Lösung/Suspension der Katalysatorkomponenten beigemengt werden, bevor diese in das Reaktionsgefäß überführt wird. Des Weiteren kann die Oxiranverbindung auch direkt in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Bevorzugt wird die Carbonylierung unter inerten Bedingungen, d.h. in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luft, durchgeführt.

Abbruch, Trennung und Aufreinigung der Lactone können nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Beispielsweise lässt sich das Lacton durch Destillation oder Kristallisation auf einfache Weise isolieren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ausgehend von Racematen von Oxiranverbindungen entsprechende enantiomerenangereicherte 3-Hydroxypropionsäurelactone erhalten. Werden in optisch angereicherter Form vorliegende Oxiranverbindungen eingesetzt, gelangt man zu Lactonen, wobei der Grad an optischer Reinheit dieser Lactone höher liegt als der Grad der optischen Reinheit des Oxirans, welches als Edukt diente. Ausgehend von so hergestellten Lactonen lässt sich das thermoplastische Eigenschaftsprofil der biologisch abbaubaren Polymerklasse herstellen, dessen Eigenschaften sehr einfach und gezielt für gewünschte Anwendungen eingestellt werden können.

Die Vorteile der Erfindung zeigen sich in der einfachen Fahrweise, sowie in der hohen Aktivität und Produktivität der Carbonylierungskatalyse und der kommerziell erhältlichen Katalysatorkomponenten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystems durch Vermischen der Komponenten A, B und C.

5 Ferner betrifft die Erfindung den Katalysator selber sowie die Verwendung des Katalysators in Carbonylierungsreaktionen.

Beispiele:

10 Zur Carbonylierung wurden die entsprechende Cobaltverbindung A, die Metallverbindung B und die organische, chirale Verbindung C in einem Parr Stahlautoklaven vorgelegt und in Diglyme gelöst. Anschließend wurde das Oxiran zugegeben. Es wurde ein Kohlenstoffmonoxid-Druck von 60 bar angelegt und bei 80 °C 6h gerührt. Die Enantio-merenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie an chiraler stationärer Phase bestimmt.

15

#### Ergebnisse

Nr.	A [mmol]	B [mmol]	C [mmol]	$\Delta p$ [bar]	Umsatz in BL [%]	ee [%, conf]
1	0.02 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.06 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.06 mmol 2,2'-Methylen- bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2- oxazolin]	5	6	1.6, S
2	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.09 mmol 2,2'-Methylen- bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2- oxazolin]	5	4	1.0 S
3	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol Me <sub>3</sub> Al	0.09 mmol 2,2'-Methylen- bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2- oxazolin]	7	6	4.4, R
4	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol MeAlCl <sub>2</sub>	0.09 mmol 2,2'-Methylen- bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2- oxazolin]	2	3	1.4, S
5	0.03 mmol Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub>	0.09 mmol Me <sub>3</sub> Al	0.09 mmol 2,2'-Methylen- bis[(4R,5S)-4,5-diphenyl-2- oxazolin]	5	1	10.0, R
6	0.02 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.06 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.06 mmol (+)-(4S)-Phenyl- alpha-[(4S)-phenyl- oxazolidin-2-yliden]-2- oxazolin-2-acetonitril	4	4	1.6, S
7	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol MeAlCl <sub>2</sub>	0.09 mmol (+)-(4S)-Phenyl- alpha-[(4S)-phenyl- oxazolidin-2-yliden]-2- oxazolin-2-acetonitril	11	7	11.0, S
8	0.03 mmol	0.09 mmol	0.09 mmol (+)-(4S)-Phenyl-	33	25	2.8, S

15

	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub>	Me <sub>3</sub> Al	alpha-[(4S)-phenyl-oxazolidin-2-yliden]-2-oxazolin-2-acetonitril			
<b>9</b>	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.09 mmol Menthol	14	11	1.0, S
<b>10</b>	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol Me <sub>3</sub> Al	0.09 mmol Menthol	20	18	1.4, S
<b>11</b>	0.03 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.09 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.18 mmol Menthol	17	13	1.4, S
<b>12</b>	0.02 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.06 mmol Me <sub>3</sub> Al	0.18 mmol Menthol	3	5	6.8, S
<b>13</b>	0.02 mmol NaCoCO <sub>4</sub>	0.06 mmol Me <sub>2</sub> AlCl	0.06 mmol (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol	4	4	1.8, S

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

5 a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,

10 b) mindestens einer Metallverbindung B der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

15 M Element der Gruppe 2, 3, 4, 12, 13

R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

20 X Anion

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,

x Zahl im Bereich von 0 bis n, und

25 c) mindestens einer organischen, chiralen Verbindung C, wobei die chirale Verbindung weniger als 4 Koordinationsstellen aufweist,

eingesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahren enantiomerenangereicherte Lactone erhalten werden.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A so gewählt ist, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) M Al, Mg, Zn, Ti, Zr oder Sn bedeutet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl bedeutet, wobei außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können,

10 und/oder X Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid oder Amid bedeutet.

15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B AlCl<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> mit x gleich 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente C eine Bisoxazolinverbindung ist und/oder mindestens einen chiralen Alkohol enthält.

20 8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems durch Vermischen der Komponenten A, B und C gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in beliebiger Reihenfolge.

9. Katalysatorsystem, enthaltend die Komponenten A, B, C, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist.

10. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 9 in Carbonylierungsreaktionen.

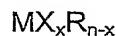
## Katalysator zur Carbonylierung von Oxiranen

## Zusammenfassung

5 Die Herstellung von Lactonen erfolgt durch die katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus

10 a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems,

b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel



15

mit der Bedeutung

M Element der Gruppe 2, 3, 4, 12, 13

R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer an dem mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

X Anion

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,

x Zahl im Bereich von 0 bis n, und

25 c) mindestens einer organischen, chiralen Verbindung C, wobei die chirale Verbindung weniger als 4 Koordinationsstellen aufweist, eingesetzt wird.